

GEOCHEMISCHE VERTEILUNG DER SELTENEN ELEMENTE IM BRAUNKOHLINKOMPLEX VON HIDAS

Á. GROSSZ

(Institut für Angewandte Geologie der
Eötvös Universität, Budapest)

(Eingegangen am 15. VI. 1966.)

ZUSAMMENFASSUNG

Die Untersuchung der geochemischen Verteilung der Spurenelemente im mittelmiozänen Braunkohlenkomplex bei Hidas (Mecsek-Gebirge) hat Verschiedenheiten in der räumlichen Verteilung der Elemente ergeben. Solche zeigen sich einerseits innerhalb der Kohlenflöze, wo die Verteilung der Spurenelemente von den Moorzonen abhängt; andererseits können Unterschiede zwischen den Kohlenflözen und den eingelagerten Mitteln nachgewiesen werden. Dies alles hängt mit den geochemischen Eigenheiten und teils mit dem biophilen Charakter der Elemente zusammen.

In der Asche der Braunkohle, aber auch in den Mitteln – vorwiegend Kalke, Kalkmergel, Mergel – ist Sr beträchtlich angereichert. Der SrO-Gehalt beträgt in der Kohlenasche 0,76%, in den Mitteln durchschnittlich 0,90%. Die Molluskenschalen in den Mitteln enthalten 0,48% SrCO_3 . Die Menge des Sr erreicht 10 kg/t, mitunter auch 15 kg/t. Das Sr ist karbonatisch gebunden; es ersetzt das Ca im Aragonit-Gitter. Unseres Wissens rührt die verhältnismässig grosse Sr-Konzentration im Wasser des Ablagerungsbeckens von dem nahen granitischen Grundgebirgsausbissen her. Es sind weitere Untersuchungen nötig, um zu klären, wie sich die Konzentration des Sr innerhalb des Schichtkomplexes ändert, und in welchen Bildungen des Gebietes es sich in bedeutender Menge anreichert.

Im Laufe der komplexen geologischen Untersuchung des in den östlichen Vorhügeln des Mecsek-Gebirges liegenden mittelmiozänen (tortonischen) Braunkohlenkomplexes von Hidas wurden an einigen Kohlenaschen und an Proben von Mitteln die Spurenelemente untersucht. Die Aufgabe war, zu ermitteln, ob eine systematische Elementenverteilung vorliegt bzw. ob ein Zusammenhang zwischen den Elementen der 7 Kohlenflöze und der zwischenlagerten Mittel zu finden ist. Auf Grund alldem sollte die Abstammung der Stoffe, d. h. das Abtragungsgebiet bestimmt werden.

Der Grundgebirgsrahmen der mittelmiozänen Ablagerungen liegt teils in grossen, zusammenhängenden, teils in kleinen, isolierten Flecken 4–5 km S-SW-lich bzw. NW-lich von Hidas an der Oberfläche. Im S, in der Umgebung von Ófalu, sind der Granit und seine kristalline Schieferhülle, der unterliassische sog. „Hangendsandstein“ und ein Bostonit, im SW die mittelliassischen

Mergel und Kalkmergel in Zügen an der Oberfläche bekannt. Im NW (bei Nagymányok) ist ein Ausbiss einer mitteltriadischen (anisischen) Kalkscholle bekannt.

Das ganze Gebiet — auch der Kohlenkomplex von Hidas — ist durch mehrfache Faltung und Bruchschollenbildung gekennzeichnet. Die Lagerung der Flöze ist derart gestört, dass die Flözparallelisierung eine recht schwierige Aufgabe ist. Die Ansprüche der Flözparallelisierung werfen daher auch die Frage der Notwendigkeit von Spurelementenanalysen auf.

Wir haben von den abbauwürdigen Flözen des bis etwa 100 m mächtigen Flözkomplexes vorläufig die Bohrproben zweier Bohrungen für Spurelemente untersucht. Diese Bohrungen (H-88 bzw. H-89) liegen um die Mitte des Beckens, 250 m in N-S-licher Richtung voneinander entfernt. Wir haben bei einem jeden der durchquerten Flöze den Spurelementengehalt der Asche von je einer Kohlenprobe bestimmt. Wir haben bei der Numerierung der Proben neben der Bohrungsnummer auch die Teufe untertags angegeben; so werden die Proben in der Reihenfolge zunehmenden Teufe angeführt.

Die Spektrogramme wurden am Lehrstuhl für Petrografie und Geochemie der Eötvös-Universität durch I. Kubovics am Quarzprismen-Spektrographen Zeiss „Q 24“ angefertigt. Die Erregung wurde mit Wechselstromabreisslichtbogen BIG 100 durchgeführt. Es wurden Ringsdorf'sche spektralreine Kohlenelektroden verwendet.

Wir haben die Intensitäten der Spektrallinien durch Schätzung ermittelt und folgendermassen bezeichnet: 0 — keine Spektrallinie, 1 — ungewisse Spektrallinie, 2 — schwache Spur, 3 — Spur, 4 — mittelstark, 5 — sehr stark, 6 — aussergewöhnlich stark. In einigen Fällen war die Anwendung eines Grades 7 notwendig, dort, wo sich eine Spektrallinie viel stärker als Grad 6 erwies (ausschliesslich im Falle von Sr). Selbstredend ermöglichen diese Intensitätsgrade nur innerhalb eines und desselben Elementes einen realen Vergleich; zum Vergleich der Konzentrationen verschiedener Elemente sind sie nicht geeignet. Ein gewisser Intensitätsgrad entspricht im Falle des leicht erregbaren Co oder Ag offenbar einem kleineren absoluten Wert, als z. B. im Falle des schwer erregbaren Phosphors.

Die Ergebnisse der Analysen an den Kohlenaschen sind unter Anwendung der obenerwähnten Numerierung in Tabelle 1. angegeben.

Die Tabelle 1. zeigt, dass Co, Cu, Sr, Ba, Ti, Mn und B in sämtlichen Aschen vorkommen; Ni, P, As ? und Cr fehlen nur aus einigen Proben, wogegen Ag, Ga, Pb, As ? V und Mo nur in einigen Proben, meistens nur als ungewisse Spuren auftreten. Ge, Sn, Sb und Bi sind mit der verwendeten Methode nicht nachzuweisen.

Keines der nachgewiesenen Elemente zeigt flözdiagnostisch anwendbare Schwankungen; die Intensitätsgrade der einzelnen Elemente sind vom Liegenden bis zum Hangenden annähernd gleich. Die geringe Mächtigkeit des Flözkomplexes macht solche schon von vornherein recht unwahrscheinlich. Während einer so kurzen erdgeschichtlichen Zeitspanne konnte ja nicht recht gut eine wesentliche Änderung des Abtragungsgebietes stattfinden. Demgemäss erscheint die Flözparallelisierung auf solcher Grundlage recht ungewiss.

Einige Elemente zeigen bedeutende Abweichungen zwischen den zwei Bohrungen, weiterhin von den durch Szádeczky-Kardoss — M. Földvári (1955)

Tab. 1. Ergebnisse der Spektralanalysen an den Aschen der Kohlenproben von Hidas

Probennummer	Ni	Co	Ag	Ga	Pb	P	As	Cu	Sr	Ba	Ti	V	Cr	Mo	Mn	B
H-88/248	1	1	0	0	0	2	0	2	5	3	1	1	1	0	2	4
H-88/260	2	2	1	2	1	2	2	4	5	2	2	1	2	2	2	5
H-88/267	0	2	1	0	0	0	1	2	6	3	1	0	0	0	2	3
H-88/274,8	2	2	1	2	0	2	1	3	3	1	2	2	2	0	2	4
H-88/313,5	1	1	0	0	0	0	0	3	6	3	1	1	1	0	2	4
H-88/326,2	2	2	1	1	0	1	0	2	6	3	2	0	1	0	3	4
H-89/269	2	2	1	0	0	2	3	3	5	3	2	0	2	0	2	4
H-89/271	3	2	1	2	1	2	0	3	3	1	3	2	2	0	3	4
H-89/284	1	1	0	0	0	0	0	2	6	3	2	0	0	0	2	3
H-89/290	2	2	1	1	0	1	1	3	6	3	3	2	2	1	2	3
H-89/293	1	1	0	0	0	0	1	3	6	2	1	0	1	0	2	4
H-89/309	1	1	2	0	0	0	0	3	5	2	1	0	1	0	2	3
H-89/323	0	2	0	0	0	1	0	2	6	2	2	0	0	0	3	2
Durchschnitt	1,4	1,6	0,7	0,5	0,1	1,0	0,7	2,7	5,2	2,4	1,8	0,7	1,2	0,2	2,2	3,6

mitgeteilten Angaben. Die von diesen Verfassern untersuchten Proben stammen aus dem Grubenfelde, 500 m W-lich von den obenerwähnten Bohrungen. Die zwei verschiedenen Teile des Kohlenbeckens zeigen die folgenden wesentlicheren Abweichungen:

Tab. 2.

	Co	Ag	Ga	Pp	As	V	Cr	Mn
a) Durchschnittswerte der Proben aus der Grube	0	2,5	2	2,3	3,5	3,1	3	4
b) Durchschnittswerte der zwei Bohrungen	1,6	0,7	0,6	0,1	0,7	0,7	1,2	2,2

Hier haben wir nur die Elemente aufgezählt, die Unterschiede aufweisen. Szádeczky-Kardoss – M. Földvári haben jedoch das Cu, welches in einer jeden von unseren Proben, und sogar mit einem bedeutenden Wert (2,7) vorkommt, nicht angeführt. Sr muss besonders betont werden, welches zwar in der Tabelle dieser Verfasser erwähnt, doch für das Gebiet von Hidas nicht quantitativ angegeben worden ist. Auf Grund von Aschenanalysen sonstiger einheimischer Kohlengebiete sowie von geochemischen Erwägungen heisst es bei Szádeczky-Kardoss – M. Földvári: „Die verhältnismässige Stärke der Sr-Linien lässt vermuten, dass es in einigen einheimischen Kohlen örtlich eine Grössenordnung von 0,1% erreicht“.

In unseren Aschenproben zeigte das Sr – wie es aus Tabelle 1 ersichtlich ist – den beachtlichen Wert von 5,2. In der Mehrzahl der Steinkohlenaschen (in 7 Fällen) kommt es mit dem grössten Intensitätswert (Grad 6) vor. Diese grosse Anreicherung, sowie die Frage der Verteilung der übrigen Elemente und deren Zusammenhänge bewog uns, unsere Untersuchungen auch auf die Zwischenmittel der Kohlenflöze auszubreiten. Wie oben teilen wir nachfolgend

die Spektralanalysenwerte der tortonischen, fossilreichen mergeligen bzw. kalkmergeligen Zwischenlagen des Kohlenkomplexes mit:

Tab. 3. Ergebnisse der Spektralanalysen an den Mitteln des Kohlenkomplexes von Hidas

Probennummer	Ni	Co	Ga	Pb	P	Cu	Sr	Ba	Ti	V	Cr	Mn	B
H-88/260,5	1	1	1	0	1	2	6	2	2	0	1	3	2
H-88/272,3	0	1	0	0	0	0	6	2	1	0	0	3	1
H-88/279	2	1	1	1	1	2	5	2	3	1	2	3	3
H-88/306	0	1	0	0	0	1	5	2	1	0	0	3	0
H-88/321,5	1	1	0	1	0	2	5	2	2	0	2	2	3
H-88/333,5	2	1	2	1	2	3	4	0	2	2	2	2	3
H-89/266	1	0	1	0	1	2	6	2	2	0	2	3	3
H-89/270	0	0	1	0	2	2	5	2	2	0	0	3	3
H-89/287	1	1	0	1	0	1	6	3	1	0	0	3	2
H-89/293,5	0	1	0	0	0	2	7	3	2	0	0	3	2
H-89/303,7	0	1	0	0	0	1	5	2	1	1	1	2	1
H-89/313	0	1	0	0	0	1	6	2	1	0	0	3	2
Durchschnitt	0,6	0,8	0,5	0,3	0,6	1,6	5,5	2	1,7	0,3	0,8	2,8	2,1

Ein Vergleich der Tabellen 1. und 3. ergibt folgende Abweichungen:

Tab. 4.

	Ni	Co	Ag	As	Cu	Sr	Ba	B
a) Durchschnittswerte der Spurenelemente in der Kohlenasche	1,4	1,6	0,7	0,7	2,7	5,2	2,4	3,6
b) Durchschnittswerte der Spurenelemente in den Mitteln	0,6	0,8	0	0	1,7	5,5	2	2,1

Aus dem Vergleich geht hervor, dass Sr in den Mitteln einen etwas grösseren Durchschnittswert aufweist. In beiden Sedimenttypen tritt neben Sr auch Ba mit ähnlichen Werten auf, was die geochemische Verwandtschaft der beiden Elemente unterstreicht. Die übrigen aufgezählten Elemente sind in der Kohlenasche gemeinhin stärker angereichert bzw. sind sie in den Mitteln nicht nachweisbar.

Der grosse Sr-Gehalt der Mittel gab den Gedanken, die Untersuchungen räumlich auszubreiten. Zu diesem Zweck haben wir stichprobenartig weitere 10 Proben aus den Bohrungen H-91 und H-105 (S-lich von den vorigen), sowie aus dem Gebiet des Grubenfeldes ausgewählt. Diese haben einen noch grösseren Durchschnittswert des Sr-Gehaltes (6,6) ergeben. Von den 10 Proben liegen 7 bei Grad 7., zwei bei Grad 6. und bloss eine bei Grad 5. Der Ba-Wert ist auch grösser (Grad 3. in jeder Probe). Dagegen beträgt der B-Gehalt, im Gegensatz zu den vorigen (2,1), im Durchschnitt bloss 0,7. Bezüglich der übrigen Elemente ist keine auffallende Abweichung festzustellen. Sr reichert sich hauptsächlich in Mergel, Kalkmergel, bzw. in leicht tonigen Kalken an. Die tuffigen, bentonitischen, bzw. mehr sandigen Gesteine sind im allgemeinen ärmer an Sr.

Dieser Tatbestand wirft die Frage nach der Rolle des Sr und eventuell des mit dem Sr gemeinsam auftretenden Ba auf. An welches Mineral ist es gebunden? Kommt es in einem selbständigen Mineral, oder neben Ca als Ionerersatz vor?

Zur Entscheidung dieser Frage haben wir zunächst einmal die Proben in Salzsäure aufgelöst. Wir haben festgestellt, dass sich der Eindämpfungsrückstand der Salzsäurelösung in Sr stark anreichert; folglich ist das Sr in der Form von salzsäurelöslichem Sr-Karbonat anwesend.

Des weiteren haben wir an einer Sr-reichen Kalkprobe röntgendiffraktometrische Untersuchungen durchgeführt, um die gesteinsbildenden Mineralien zu bestimmen und die Bindung des Sr festzustellen. Die Untersuchung ist von Gy. Bárdossy vorgenommen worden. Laut ihm bestehen die Gesteine vorwiegend (zu etwa 80%) aus Aragonit, etwas Kalzit, Spuren von Strontianit und untergeordnet Kaolinit. Daraus folgt, dass das Sr im Aragonit ersetzt.

In der Ausscheidung des CaCO_3 in der Form von Aragonit und der Erhaltung der Aragonitstruktur dürfte eben die grössere Konzentration von Sr die wichtigste Rolle gespielt haben, indem das Sr die Entstehung des Aragonitgitters von grösserer Koordinationszahl erzwingt.

Mit Rücksicht auf die grosse Sr-Konzentration haben wir an 7 Proben halbquantitative Bestimmungen durchgeführt. Die Untersuchungen wurden von S. Juhász am Spektrographen Zeiss Q 24 vorgenommen. Die Erregung geschah mit Gleichstrombogen (220 V 15 A) an Kohlenelektroden. Die Auswertung erfolgte mit dem Spektroprojektor Zeiss SP-2., durch Vergleich mit einer Standardmischung.

Diese Untersuchung hat folgendes ergeben. Der Sr-Gehalt von drei Kohlenaschen betrug in 2 Proben 0,1 % oder mehr, in der dritten Probe 1,0%. Der Sr-Gehalt der vier Mittel betrug 1,0% und mehr.

Die halbquantitative Bestimmung ergab für die übrigen Spurenelemente die folgenden Angaben: Ba-Gehalt 0,1–0,8%, Cu-Gehalt im allgemeinen 0,001%, Mn-Gehalt 0,01–0,1%. Der Durchschnittswert von Ti ist 0,1%, mit Extremen von 0,01% und 1,0%.

Die oben besprochenen Umstände haben eine genauere Bestimmung der Sr-Konzentration gerechtfertigt. Wir haben deshalb die spektrophotometrischen Bestimmungen mit der flammenphotometrischen Methode kontrolliert und präzisiert. Die flammenphotometrische Untersuchung wurde von E. Zapp durchgeführt.

Der durchschnittliche SrO-Gehalt der Aschen von 13 Kohlenproben beträgt 0,76%. In 3 Proben liegt er unter 0,5%, in 6 Proben zwischen 0,5–1%, in 4 Proben über 1,0% (bis 1,64%). Der SrO-Durchschnittswert von 27 überwiegend mergeligen Mitteln beträgt 0,55% mit 11 Proben unter 0,5, 7 Proben zwischen 0,5–1,0% und 9 Proben über 1% (bis 1,8%).

Das Bild ist noch markanter, wenn wir nur die vom Gesichtspunkte der Sr-Anreicherung höffigeren Gesteine betrachten und die tuffigen, bzw. bentonitischen oder sandigenen Bildungen ausser Acht lassen. Dann liegt die SrO-Konzentration zwischen 0,5 und 1,5%; innerhalb dessen figurieren die Kalkmergel mit einem höheren Wert von 0,9% SrO.

Der Sr-Gehalt der lumachellenartigen Gesteine ist besonders hoch; deswegen haben wir ihn an den aus dem Gestein ausgeschlammten Mollusken-Schalentrümmern gesondert ermittelt. Laut der flammenphotometrischen Bestimmung enthalten die Schalentrümmer 0,48% SrO. Die Schnecken- und Muschelschalen enthalten also mehr Sr als man nach Literaturangaben (0,15 – 0,40%) vermuten würde.

Laut den obenerwähnten Angaben ist also die kalkige Ausbildung bzw. die kalkige Kohlenasche des Braunkohlenkomplexes für die Sr-Anreicherung günstig. In den Gesteinen liegt eine Sr-Anreicherung von 4000 – 4500 g/t bis 10 kg/t, in einigen Fällen sogar bis 15 kg/t vor: diese ist nahezu 100-mal grösser, als der Clark-Wert.

Diese Befunde werfen nun die Frage nach der Herkunft und Abstammung des Sr auf. Die kalkigen Gesteine des Kohlenkomplexes bestehen vorherrschend aus Aragonit. Der überdurchschnittliche Sr-Gehalt der Muschel- und Schnecken-schalen weist auch darauf hin, dass das Sr im Wasser des Ablagerungsbeckens in grosser Menge anwesend war und sich während der Diagenese (und vielleicht auch schon zeitlebens der Tiere) in das CaCO_3 -Gitter eingebaut hat. Vermutlich lag es an der relativ grossen Sr-Konzentration, dass sich statt dem Kalzit der mit einer grösseren Koordinationszahl gekennzeichnete Aragonit bildete. Demnach dürfte das Sr mit der Ablagerung syngenetisch sein, was den relativen Sr-Reichtum der Wassers bestätigt.

Es liegt auf der Hand, den hohen Sr-Gehalt aus dem nahen, aus Sr-hältigen Mineralien (Biotit, Feldspat) bestehenden kristallinen Grundgebirge herzuleiten. Nach den auf mehr als 300 Analysen beruhenden Feststellungen von I. Csalogovits enthält der Kristallin in der Gegend von Mórágý 0,005% Sr mit etwa 20 – 30% Häufigkeit (2). Die späteren, hydrothermalen (epithermalen) Einwirkungen haben das Sr mobilisiert, so dass sich im Granit kleine karbonatische Adern bildeten, die bis 0,5% Sr enthalten. Da aber die Masse dieser hydrothermalen Adern relativ gering und der Sr-Gehalt des Mergels bzw. des Kalksteins hundertmal so gross ist als im Kristallin, sind für die Begründung der obigen Vermutung noch weitere, ergänzende Untersuchungen nötig.

Die oben dargelegten Untersuchungen sind noch bei weitem nicht als beendet zu betrachten. Die bisherigen Ergebnisse gestatten immerhin die folgenden Feststellungen. Die Analysenergebnisse am Braunkohlenkomplex von Hidas haben bis jetzt keine regelmässige Verteilung der Spurenelemente vom Liegenden zum Hangenden erwiesen. So etwas ist ja wegen der relativ kleinen Mächtigkeit des Komplexes und der kurzen erdgeschichtlichen Zeitspanne auch nicht zu erwarten. Desto mehr ist eine Regelmässigkeit innerhalb der einzelnen Flöze nach den Moorzonen zu erwarten, die sich in der räumlichen Verteilung der Spurenelemente widerspiegeln sollte. Die bisherigen Angaben sprechen wohl dafür, doch müssen weitere Untersuchungen zur Entscheidung dieser Frage ausgeführt werden. Weiterhin sind Untersuchungen zur Klärung dessen nötig, ob sich in den Zwischenmitteln eine räumliche Absonderung bemerkbar macht.

Die kalkhaltige Kohlenasche, sowie die kalkigen, mergeligen und kalkmergeligen Mittel enthalten vorwiegend 0,5 – 1,5% SrO in Aragonit eingebaut. Deshalb ist es verständlich, dass die einfache Auflösung in HCl eine Anreicherung bis 4000 – 10 000 g/t, manchmal bis 15 000 g/t zur Folge hat.

Im Laufe der weiteren Untersuchungen soll vor allem durch dichtere Probeentnahme aus feiner gegliederten Schichtenreihen das Benehmen des Sr innerhalb des Kohlenkomplexes eingehender erforscht werden. Überdies ist die Untersuchung dessen nötig, welche Bildungen ausser dem Kohlenkomplex noch Sr enthalten. Im östlichen Mecsek dürfte die Möglichkeit dazu wohl auch in anderen erdgeschichtlichen Zeiten bestanden haben, hauptsächlich in den tonigen, dolomitischen Kalken, aber auch in allen Fällen, wo das granitische Grundgebirge als Abtragungsgebiet diente.

LITERATUR

- Burkov, V., V. — E. K. Podporina 1962.: Strontii. Izd. Ak. Nauk. SSSR, Moskau.
- Csalagovits, I. 1964.: De la palingénèse calédonienne et des rapports de grande tectonique du Massif de socle cristallin du Sud du Bassin Pannonien (Transdanubie). Annales Hist-Nat. Musei Nat. Hungarici, Pars Miner.-Pal. 56, 31—57.
- Jantsky, B. 1950.: A mecseki kristályos alaphegység földtani viszonyai (Geologische Verhältnisse des Kristallins im Mecsekgebirge). MÁFI Évi Jel. 65—71.
- Kiss, J. 1962.: A hydrothermal enrichment of Pb-Zn-Cu in the Erdősmecske granite, Mecsek Mountains. Annales Univ. Sci. Budapestinensis, Sect. Geol., 5, 89—92.
- Mauritz, B. — G. Csajághy 1962.: Alkáli telérközetek Mórággy környékéről (Alkalische Ganggesteine aus der Umgebung von Mórággy). Földtani Közöny, 82, 137—142.
- Meznerics, I. 1950.: A hidas tortonai fauna (Die Tortonfauna von Hidas). MÁFI Évk. 39.
- Revelle, R. 1957.: Carbonates and carbon dioxide. Geol. Soc. America Memoir 67.
- Szádeczky-Kardoss, E. 1955.: Geokémia (Geochemie). Akadémiai kiadó, Budapest.
- Szádeczky-Kardoss, E. — M. Földvári — Vogl 1955.: Geokémiai vizsgálatok magyarországi kőszénnek hamuin (Geochemische Untersuchungen an ungarischen Kohlenaschen). Földtani Közöny 85, 7—43.
- Vadász, E. 1960.: Magyarország földtana (Die Geologie Ungarns). Akadémiai Kiadó, Budapest.
- Vadász, E. 1935.: A Mecsekhegység (Das Mecsekgebirge). Magyar Tájak Földtani Leírása 1., Budapest.